

POLYESTER AMIDE ELASTOMER COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREFOR**Publication number:** JP11349811**Publication date:** 1999-12-21**Inventor:** KINAMI NOBUYUKI; KOSEKI TOKUAKI; TAGUCHI HIROAKI**Applicant:** TOYO BOSEKI**Classification:****- international:** C08K3/00; C08L77/12; C08K3/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/12; C08K3/00**- european:****Application number:** JP19980162239 19980610**Priority number(s):** JP19980162239 19980610

Report a data error here

Abstract of JP11349811

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in mechanical characteristics and thermal stability in a range from room temperature to a high temperature by compounding a polyester amide elastomer composed of an aliphatic polyester segment and an aliphatic polyamide segment, and a lamellar inorganic compound. **SOLUTION:** An elastomer composition contains: 100 pts.wt. of polyester amide elastomer with a limiting viscosity of 0.5-4.0 composed of an aliphatic polyester segment comprising a repeating unit represented by formula I and 5-60 wt.% aliphatic polyamide segment comprising a repeating unit represented by formula II; and 0.01-30 pts.wt. of a lamellar inorganic compound intercalated with a lubricant. Lamellar inorganic compounds which have a distance between the layers of not less than 40 Å, a layer electric charge of 0.2-1.0 and a cation-exchange amount of 50-200 mL equivalent/100 g, include montmorillonite, hectorite, Li type tetrasilicon fluoromica, Na type tetrasilicon fluoromica, and the like. In the formulas, R1 and R2 represent each a 2-8C alkylene group; and R3 is a 3-8C alkylene group.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349811

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 77/12

C 0 8 L 77/12

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-162239

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月10日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

(72) 発明者 木南 信之

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 小関 徳昭

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田口 裕朗

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 ポリエステルアミドエラストマー組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

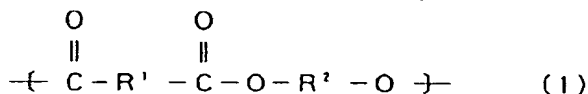
【課題】室温から高温に至る広い温度領域での靱性、伸び、耐衝撃性、強度、弾性率などの機械特性及び耐熱性に優れた強化ポリエステルアミドエラストマー組成物を得ること。

【解決手段】(A) 脂肪族ポリエステルセグメントと脂肪族ポリアミドセグメントからなるポリエステルアミドエラストマーに、(B) 層状無機化合物が含有されていることを特徴とするポリエステルアミドエラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】(A) 脂肪族ポリエステルセグメントと脂肪族ポリアミドセグメントからなるポリエステルアミドエラストマーに、(B) 層状無機化合物が含有されていることを特徴とするポリエステルアミドエラストマー組成物。

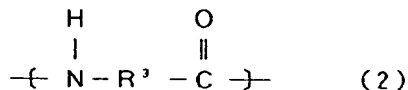
【請求項 2】組成物中における (B) 層状無機化合物の*



(R¹、R² はそれぞれ炭素数 2～8 のアルキレン基を表す。)

【請求項 4】脂肪族ポリアミドセグメントが下記一般式 (2) で示される繰り返し単位から構成されるセグメントである請求項 1 記載のポリエステルアミドエラストマー組成物。

【化 2】



(R³ は炭素数 3～8 のアルキレン基を表す。)

【請求項 5】極限粘度が 0.5～4.0 である請求項 1 記載のポリエステルアミドエラストマー組成物。

【請求項 6】(A) 脂肪族ポリエステルセグメントと脂肪族ポリアミドセグメントからなるポリエステルポリアミドエラストマーを製造するに際し、(B) 層状無機化合物をあらかじめポリアミドに分散させたものを配合することを特徴とする請求項 1 記載のポリエステルアミドエラストマー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、ポリエステルアミドエラストマー組成物およびその製造方法に関するものであり、本発明により、室温から高温に至る広い温度領域での靱性、伸び、耐衝撃性、強度、弾性率などの機械特性及び耐熱性に優れた強化ポリエステルアミドエラストマー組成物を得ることができる。

【0002】

【従来の技術】近年、電気機器、自動車及び工業分野等において使用されている加硫ゴムや可塑化ナイロンの代替素材としてポリエステルアミドエラストマーが注目されている。ゴム材料に比べ、一般の樹脂のように押出成形や射出成形等の熱成形が可能であり、また製造工程においても加硫工程を必要としないため生産性、省エネルギー性、リサイクル性等に優れた素材である。一方、可塑化ナイロンと比べてもガラス転移温度が低く低温耐衝撃性、伸び等の低温特性に優れた素材である。また、ハードセグメントとなるポリアミド成分とソフトセグメントとなるポリエステル成分の共重合比率を変化させるこ

* 層間距離が 40 Å 以上である請求項 1 記載のポリエステルアミドエラストマー組成物。

【請求項 3】脂肪族ポリエステルセグメントが下記一般式 (1) で示される繰り返し単位から構成されるセグメントである請求項 1 記載のポリエステルアミドエラストマー組成物。

【化 1】

とにより、軟質のゴムの特性から比較的硬質の特性を付与することができる。しかしながらポリアミド成分比を増やし高融点、高耐熱性、高弾性率を付与するとガラス転移温度が上がり、逆に柔軟性を大きく損なうことになる。またポリエステル成分比を増やし柔軟性、機械特性の改良を計ると逆に耐熱性を大きく損なうことになる。このように相反する性質を同時に付与することは困難であり、そのため実用範囲が限られている。

【0003】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明は上記に鑑み、室温から高温に至る広い温度領域での靱性、伸び、耐衝撃性、強度、弾性率などの機械特性及び耐熱性に優れた強化ポリエステルアミドエラストマー及びその製造方法を提供することを課題とするものである。

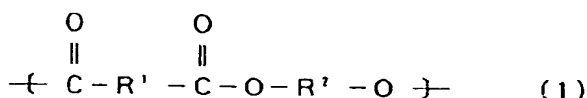
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意、研究、検討した結果、特定の層状無機化合物を添加することで、室温から高温に至る広い温度領域での靱性、伸び、耐衝撃性、強度、弾性率などの機械特性及び耐熱性に優れたポリエステルアミドエラストマーが得られることを見出し、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、① (A) 脂肪族ポリエステルセグメントと脂肪族ポリアミドセグメントからなるポリエステルアミドエラストマーに、(B) 層状無機化合物が含有されていることを特徴とするポリエステルアミドエラストマー組成物、および② (A) 脂肪族ポリエステルセグメントと脂肪族ポリアミドセグメントからなるポリエステルアミドエラストマーを製造するに際し、(B) 層状無機化合物をあらかじめポリアミドに分散させたものを配合することを特徴とする前記①記載のポリエステルアミドエラストマー組成物の製造方法である。

【0005】本発明における脂肪族ポリエステルセグメントとは、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位から構成されるセグメントであり、脂肪族ジカルボン酸とジオールとから、また環状のラクトン類を開環重合して得られるものでもよい。

【0006】

【化 3】



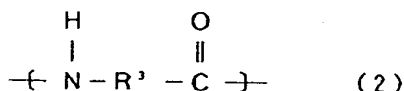
(R¹、R²はそれぞれ炭素数2～8のアルキレン基を表す。)

脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定されず、具体的にはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。またジオールとしても特に限定されず、具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。さらに脂肪族ポリエステルセグメントは、環状のラクトン類を開環重合して得られるポリラクトンであってもよい。具体的には、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等が挙げられる。

【0007】また上記脂肪族ポリアミドセグメントは下記一般式(2)で示される繰り返し単位から構成され、3環以上のラクタムの開環、重縮合によって得られる。

【0008】

【化4】



(R³は炭素数3～8のアルキレン基を表す。)

具体的にはε-カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム、α-ピロリドン、α-ビペリドン等が挙げられる。本発明において得られるポリエステルアミドエラストマーに対する脂肪族ポリアミド成分の含有量は5～60重量%が好ましい。5重量%未満であると得られるポリエステルアミドエラストマーの機械的強度、耐熱性が不足し、60重量%を越えると柔軟性が低下するので好ましくない。

【0009】本発明において用いる(B)層状無機化合物としては、その層電荷が0.2～1.0、好ましくは0.6～1.0を有し、また陽イオン交換容量が50～200ミリ当量/100gであるような陽イオン交換能力を有するものが好ましい。具体的にはモンモリロナイト、サボナイト、ハイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、バイロサイトおよびステイブンスサイト等のスメクタイト系鉱物やパーミキュライト、フッ素パーミキュライト、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Li型四珪素フッ素雲母、Na型四珪素フッ素雲母等が挙げられ天然であったも合成であってもよい。本発明ではこれら単独または2種以上組み合わせて用いられる。中でも、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型四珪素フッ素雲母、Na型四珪素フッ素雲母が好ましい。

【0010】これらの層状無機化合物の添加量はポリエステルアミドエラストマー100重量部に対し0.01

～30重量部が好ましく、さらに好ましくは0.1～20重量部である。添加量が0.01未満であると本発明の効果を得るに不充分であり、30重量部を超えるとマトリクスとなるポリエステルアミドエラストマーの力学特性を下げることになり、それぞれ好ましくない。

【0011】さらに、これらの層状無機化合物は分散を良くするため、膨潤剤をインターカレーションしたものであった方がよい。膨潤剤としてはアンモニウム塩、ビリジニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。具体的にはオクタデシルアンモニウムイオン、モノメチルオクタデシルアンモニウムイオン、ジメチルオクタデシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、6-アミノ-n-カプロン酸イオン、12-アミノドデカン酸イオン等が挙げられる。

【0012】本発明のポリエステルアミドエラストマー中における層状無機化合物はその層間距離が40Å以上であることが好ましい。40Å未満であると伸び、弾性率等の機械特性の低下が見られ、耐熱性の改善効果も小さくなるため好ましくない。なお層間距離はX線回折測定における回折線の角度からBraggの条件より求められる。

【0013】本発明ポリエステルアミドエラストマー組成物の製造方法としては、一般的な押出機を用いてポリエステルアミドエラストマーと層状無機化合物を熔融混練する方法があるが、層状無機化合物の分散性、ポリマーの靱性等を改善する目的で層状無機化合物をあらかじめポリアミドに分散させたものを用い、ポリエステルアミドエラストマーを重合する方法が好ましい。

【0014】層状無機化合物をポリアミドに分散させる方法としては、アンモニウム塩、ビリジニウム塩、スルホニウム塩等の膨潤剤をインターカレートさせておいた層状無機化合物を溶媒中にあらかじめ分散させた後、ポリアミドを形成するモノマーに加え、その後は通常のポリアミド製造方法に従って製造することによって、層状無機化合物をポリアミドに分散させることができる。溶媒としては水等が好ましく、また原料モノマー自体を溶媒として使用することもできる。また層状無機化合物は潤滑剤をインターカレートしていないものであってもよいが、分散の観点からは好ましくない。

【0015】本発明に用いられるポリアミドの相対粘度は、96.3±0.1%硫酸中、濃度10g/l、温度30℃で測定した値で、2.0～5.0が好ましく、さらに好ましくは2.3～4.0である。2.0未満であると得られるエラストマーの結晶性が悪く、力学特性、耐熱性の低下を招き、5.0を超えるとエステル成分の溶解が困難になりエラストマーが重合できなくなるため好ましくない。

【0016】次に本発明のポリエステルアミドエラストマーの製造するにあたっては、上記方法より得られた層状無機化合物が分散したポリアミドを、ポリエステル構成成分である脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールに150～230℃で溶解させ、エステル化反応を行った後、減圧下にて200～260℃で重合するのが好ましい。ポリアミドの溶解及びエステル化反応温度が150℃未満であるとポリアミドの溶解が困難となり、また230℃を超えるとポリアミドの分解反応が起こる可能性があり好ましくない。重合温度については200℃未満であると反応速度が小さく、効率が悪く、また260℃を超えると分解等の問題が生じるので好ましくない。

【0017】前記反応に用いる触媒としては、アンチモン触媒、ゲルマニウム触媒、チタン触媒が好ましい。特にチタン触媒が好ましく、具体的にはテトラブチルチタネート、テトラメチルチタネートなどのテトラアルキルチタネート、シュウ酸チタン酸カリウム等のシュウ酸チタン酸金属塩等が挙げられる。またその他の触媒としては公知の触媒であれば特に限定はしないが、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウリレート等のスズ化合物、酢酸鉛等の鉛化合物が挙げられる。

【0018】また、上記の重合の際には安定剤が使用されてもよい。このような安定剤としては4, 4-ビス(2, 6-第三ブチルフェノール)等のフェノール化合物、N, N'-ビス(β-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン化合物、ジラウリルチタネートなどのイオウ化合物などが挙げられる。また耐光安定剤としては置換ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール化合物等を挙げることができる。前記安定剤以外にも、本発明の目的に反しない限り、必要に応じて公知の樹脂あるいは低分子化合物、無機化合物等を配合、ブレンド、もしくはアロイ化してもよい。例えばエポキシ化合物、イソシアネート化合物、顔料、補強剤、難燃剤、離型剤、帯電防止剤等が挙げられる。

【0019】得られた本発明ポリエステルアミドエラストマー組成物の固有粘度はo-クロロフェノール中、30℃で0.4～4.0、好ましくは0.4～3.0；さらに好ましくは0.4～2.0である。還元粘度が0.4未満であると機械特性に劣り、4.0を超えると熔融流動性が悪くなり成形性に劣るので好ましくない。

【0020】以上かかる構成よりなる本発明ポリエステルエラストマー組成物は、層状無機化合物をあらかじめ単層もしくは数層単位で劈開させポリアミドに分散させたものを用い重合することで、エラストマー中にアスペクト比が極めて高くなった状態で層状無機化合物がアロイのごとく均一に混ざりあっている。そのため補強効果が増し、靱性、伸び、耐衝撃性、強度、弾性率などの機械特性及び耐熱性に優れたものとなっていると考えられる。

【0021】

【実施例】本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。エラストマーは下記の方法で評価を行った。また12-アミノドデカン酸をインターカレートさせたモンモリロナイトは参考例1記載の方法で得たものである。

固有粘度：o-クロロフェノール溶媒中、ウペローデ粘度管を用い30℃で測定した。引張強度、弾性率及び伸び：ASTM-D638に準拠し測定した。

層間距離：X線発生装置（理学電機社製RINT1000）を用いて、 $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$ の範囲でX線回折測定より求めた。

【0022】参考例1

モンモリロナイト（クニミネ工業 クニピアF）50gを蒸留水1000mlに分散し、モンモリロナイト水分散液を調製した。12-アミノドデカン酸12.8gと濃塩酸14mlを蒸留水110mlに添加し、85℃で1時間攪拌して得た溶液をモンモリロナイト水分散液に加えて更に85℃で3時間攪拌した。得られた12-アミノドデカン酸をインターカレートさせたモンモリロナイトを濾別、乾燥して粉体を得た。

【0023】実施例1

窒素置換されたオートクレーブ内にε-カプロラクタム500g、蒸留水50g、層状無機化合物として12-アミノドデカン酸をインターカレートさせたモンモリロナイト25gを投入し、加熱して80℃に保ち、ε-カプロラクタムを完全に均一に溶解した。その後オートクレーブを密閉して温度を260℃に上げ、水蒸気圧5～10kg/cm²で約1時間保ち、ラクタムを開環させた後、放圧して2時間重縮合し、ペレットを得た。未反応ラクタム、オリゴマーを95℃熱水で抽出した後、乾燥してポリアミド組成物を得た。

【0024】得られたポリアミド組成物300g、アジピン酸292g、ブタンジオール432g、触媒としてテトラブチルチタン0.2gをオートクレーブに投入し、200℃でポリアミドを溶解させた後、続けてポリエステル成分のエステル化反応を約70分かけて行った。続いて減圧しながら（～1mmHg）240℃に昇温し、過剰のブタンジオール、副生するブタンジオールを留去させながら重縮合反応を約75分かけて行うことによってポリエステルアミドエラストマー組成物を得た。得られたエラストマー組成物の層状無機化合物含有量、固有粘度、引張強度、弾性率及び伸び、層間距離を測定した。その結果を表1に示す。

【0025】実施例2

実施例1において、層状無機化合物として12-アミノドデカン酸をインターカレートさせたモンモリロナイト12.5gとした以外は実施例1と同様にして重合を行ってエラストマー組成物を得、実施例1と同様の測定、試験を行った。その結果を表1に示す。

50 【0026】実施例3

実施例1において、層状無機化合物として12-アミノドデカン酸をインターカレートさせたモンモリロナイト50.0gとした以外は実施例1と同様にして重合を行ってエラストマー組成物を得、実施例1と同様の測定、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0027】実施例4

実施例1において、層状無機化合物としてNa型フッ素雲母（コープケミカルME-100）を使用し、参考例1で得られた12-アミノドデカン酸をインターカレートさせたNa型フッ素雲母を25g添加する以外は実施例1と同様にして重合を行ってエラストマー組成物を得、実施例1と同様の測定、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0028】実施例5

実施例1において、層状無機化合物としてNa型フッ素雲母を使用し参考例1で得られた12-アミノドデカン酸をインターカレートさせたNa型フッ素雲母を50g添加する以外は実施例1と同様にして重合を行ってエラストマー組成物を得、実施例1と同様の測定、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0029】実施例6

実施例1において、ポリアミド組成物450g、アジピン酸143g、ブタンジオール212g、触媒としてテトラブトキシチタン0.1gをオートクレーブに投入する以外は実施例1と同様にして重合を行ってエラストマー組成物を得、実施例1と同様の測定、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0030】比較例1

実施例1において、層状無機化合物として12-アミノ*

*ドデカン酸をインターカレートさせたモンモリロナイトを投入しないこと以外は実施例1と同様にして重合を行ってエラストマー組成物を得、実施例1と同様の測定、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0031】比較例2

実施例1において、層状無機化合物として12-アミノドデカン酸をインターカレートさせたモンモリロナイトを投入しないこと、ポリアミド組成物450g、アジピン酸143g、ブタンジオール212g、触媒としてテトラブトキシチタン0.1gをオートクレーブに投入する以外は実施例1と同様にして重合を行ってエラストマー組成物を得、実施例1と同様の測定、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0032】比較例3

実施例1において、層状無機化合物としてタルク（林化成、タルカンPK、平均粒径5ミロン）を添加する以外は実施例1と同様にして重合を行ってエラストマー組成物を得、実施例1と同様の測定、試験を行った。その結果を表1に示す。

20 【0033】比較例4

実施例1において、層状無機化合物として12-アミノドデカン酸をインターカレートさせたモンモリロナイトの添加をポリアミドの重合時に添加するのではなく、ポリエステル成分のエステル化反応時に行うこと以外は実施例1と同様にして重合を行ってエラストマー組成物を得、実施例1と同様の測定、試験を行った。その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	層状化合物含有量 (%)	固有粘度	引張強度 (Kg/cm ²)	引張弾性率 (Kg/cm ²)	伸度 (%)	層間距離 (Å)
実施例 1	1.9	0.65	260	670	570	>44
2	0.9	0.66	220	510	510	>44
3	4.0	0.65	350	900	450	>44
4	1.9	0.65	240	620	580	>44
5	4.1	0.64	330	770	510	>44
6	3.9	0.68	300	850	350	>44
比較例 1	-	0.65	180	320	580	-
2	-	0.69	200	400	360	-
3	1.9	0.66	200	450	400	9.0
4	2.0	0.66	190	430	370	13.0

【0035】

【発明の効果】表1より明らかなように、本発明ポリエステルアミドエラストマー組成物はいずれも、層状無機化合物が単層もしくは数層単位で劈開、分散されてお

り、そのため極めてアスペクト比高く補強効果が増し、靱性、伸び、耐衝撃性、強度、弾性率などの機械特性及び耐熱性に優れていることが判る。従って、本発明ポリエステルアミドエラストマー組成物は、エンジニアリング

用成形材料としては勿論のこと、フィルムや繊維への応用も可能である。特に層状無機化合物の劈開、分散効果

によりガスバリアー性の改善されたフィルムの応用も期待され、産業界に寄与すること大である。